

ダイオキシン類の大気中形態とそれに基づく沈着挙動

Deposition of atmospheric dioxins in terms of their forms

小倉 勇^{*}、中村 淳一^{*}、益永 茂樹^{*、†}、中西 準子^{*、†}

(*横浜国大 環境科学研究センター、†科学技術振興事業団 CREST)

Isamu Ogura, Jun-ichi Nakamura, Shigeki Masunaga and Junko Nakanishi

【目的】 様々な燃焼・焼却過程で生成するダイオキシン類は、大気を媒体として環境を広く汚染するため、発生量と環境影響を結びつける上で、大気中におけるダイオキシン類の動態を把握することは重要である。大気中挙動は大気中の形態に強く依存すると考えられる。そこで、大気中におけるガス-粒子の分配および結合粒子の粒径を調べ、その形態に基づく乾性および湿性沈着量を測定・解析した。

【試料および分析】 試料の採取は、横浜国立大学屋上において 1998/10～2000/3 の間に行った。大気試料は、ガラス繊維フィルター(GF)1 枚とポリウレタンフォーム(PUF)2 個を装着したハイボリュームエアサンプラーを用いて 1 回につき 48 時間で約 1 回/月で採取した。また、粒径分布試料はアンダーセンサンプラーを用いて 1 回につき 72 時間採取した(春夏秋冬 1 回づつ)。GF で捕集したものを粒子結合態、PUF で捕集したものをガス態とした。GF はトルエン、PUF はアセトンでそれぞれソックスレー抽出し、別々に硫酸処理、シリカゲルカラム、活性炭カラムで精製を行った。

湿性沈着物は、自動雨水採水器を用いて、1 回のまとまった雨を 1 サンプルとして年間 10 回の採取を行った。乾性沈着物は、ステンレスバットに水を張って、大気の測定と同時に 1 回につき 48 時間で約 1 回/月で採取した。これらの沈着試料は、ガラスフィルターと固相抽出ディスクを用いてる過後、フィルターとディスクを ASE(高速溶媒抽出装置)によってアセトンおよびトルエンで 2 回づつ抽出し、硫酸シリカゲルカラム、活性炭カラムで精製を行った。

4～8 塩素化の PCDDs/PCDFs (= 10 同族体 = 136 コンジェナー)を対象とし、それらを GC カラム DB-5(J&W)によって 86 のコンジェナーピークに分離し高分解能 MS によって定性・定量を行った。

【結果と考察】

1. 大気中ガス態-粒子結合態の分配

$$K = C_p / TSP / C_g \quad (1)$$

$$\phi = 100 \times C_p / (C_p + C_g) = 100 \times K \times TSP / (K \times TSP + 1) \quad (2)$$

K: 分配係数[m³/μg]、C_p: 粒子結合態ダイオキシン濃度[pg/m³]

C_g: ガス態ダイオキシン濃度[pg/m³]、TSP: TSP濃度[μg/m³]

φ: 粒子結合割合[%]

各測定の前平均気温T[K]の逆数とlog Kとの関係をいくつかの同族体について図1に示す。TSP濃度は平均値53.8 μg/m³を用いた。大気中ダイオキシン類の形態は、低塩素のものほどガス態で存在する割合が高かった。そして、気温の上昇に伴ってガス態の割合が増加する傾向が見られたが、ある値以上にはガス態の割合は上昇しなかった。この理由として、容易に粒子とガスの間を分配し平衡関係が成り立つ可逆的な粒子結合と、ほとんどガス化しない不可逆的な強い結合(または粒子内部への取り込み等)があると考えられた。また、各コンジェナーのKの対数とそれぞれの過冷却液体飽和蒸気圧の対数の間に高い相関が得られ(r>0.96)、コンジェナー間の分配の違いは蒸気圧の違いによりほぼ表すことができた。粒子結合割合φの気温による変化を、図1の関係を基にして、TSP=20、50 μg/m³の場合について図2に示した。このように4、5塩素化物は夏と冬の気温変動によってその形態が大きく変化するが、7、8塩素化物は年間通してほとんど粒子に結合した状態で存在することが分かった。大気中の分配は、気温とTSP濃度に大きく依存することが予測された。

2. 粒子結合態の粒径別結合割合

3 回の平均(1999 年 5, 8, 11 月)の値を図 3 に示す(冬 2 月の値は分析中)。ダイオキシン類の粒子結合態は<1.1

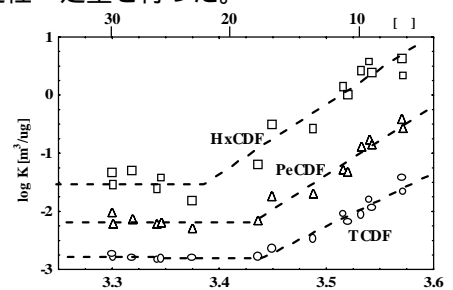


図1 気温とガス-粒子分配の関係

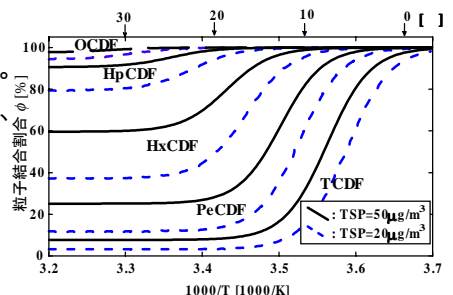


図2 気温と粒子結合割合の関係

μmの微小な粒子に多く存在していたが、低塩素化のものほど大きな粒径の粒子に存在する割合が高かった。焼却から排出する粒子は1 μm以下の微小粒子の割合が高いと考えられるが、低塩素化物のものはガスとして排出される割合が相対的に高く、大気中で自然起源の比較的大きな粒径の粒子にも結合しやすいことがその原因の一つとして推測される。

3. 湿性沈着

$$C = W_p \times C_p + W_g \times C_g \quad (3)$$

C: 雨水中ダイオキシン類濃度[pg/m³]、W_p: 粒子結合態の洗浄比[-]、

W_g: ガス態の洗浄比[-]

Cは実測値、C_pおよびC_gは雨水採取中の平均気温を基に濃度および分配を推定した。W_gはヘンリー定数を用いて(4)式より推定した。

$$W_g = R \times T/H \quad (4)$$

H: ヘンリー定数¹⁾[Pa・m³/mol]、R: 気体定数[Pa・m³/mol/K]、T: 気温[K] *ストークスの式より粒子の比重1000 kg/m³として推算した。

(3)式および(4)式より、W_pを求めた。W_pの幾何平均値およびW_gの値(25)を表1に示す。ガス態より粒子結合態の洗浄比が高い傾向が見られた。また、4、5塩素化物のW_pは、他に比べて高かった。一般に、1 μm以上の粒径では大きな粒子ほど湿性沈着しやすい²⁾、この傾向は結合粒子の粒径に依存していると考えられる。

4. 乾性沈着

$$F = V_p \times C_p + V_g \times C_g \quad (5)$$

F: 乾性沈着量[pg/m²/s]、V_g: ガス態の沈着速度[m/s]、V_p: 粒子結合態の沈着速度[m/s]

乾性沈着物のサンプルは現在分析中であるため、粒径分布より予測される沈着速度を考察した。一般に乾性沈着速度は、粒径1 μm以上の粒子は主に重力沈降に、1 μm以下の粒子およびガスは主にブラウン拡散に支配され、0.1 ~ 1 μmの領域で粒子の沈着速度は最小になると考えられている³⁾。

粒径1 μm以上の各粒径の粒子の沈着速度をストークスの式より比重1000 kg/m³として推算した(図3)。粒径1 μm以下の粒子とガスの沈着速度V_gは、土壌への沈着速度の文献値⁴⁾から得た。各同族体のV_pは各粒径の粒子への結合割合とその粒径の粒子の予測される沈着速度より計算した(表1)。大きな粒子に結合している割合が高い低塩素化物ほどV_pの値が大きいと推算された。

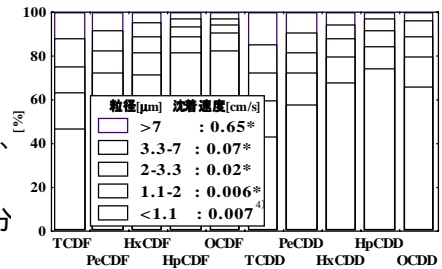


図3 各同族体の粒径別結合割合と各粒径の予測される沈着速度 *ストークスの式より粒子の比重1000 kg/m³として推算した。

表1 洗浄比と乾性沈着速度

	W _p	W _g	V _p	V _g
	×10 ⁴ [-]	×10 ⁴ [-]	[cm/s]	[cm/s]
TCDF	4.9	0.17	0.10	0.05
PeCDF	1.9	0.48	0.070	0.05
HxCDF	1.4	0.33	0.047	0.05
HpCDF	1.3	0.17	0.030	0.05
OCDF	1.4	1.3	0.027	0.05
TCDD	6.1	0.07	0.11	0.05
PeCDD	2.5	1.0	0.076	0.05
HxCDD	1.5	0.53	0.049	0.05
HpCDD	1.7	1.8	0.032	0.05
OCDD	2.2	0.36	0.039	0.05

5. 気温変動に基づく総沈着量の変化と同族体間の差の推定

気温変動に基づく総沈着量の変化と同族体間の差の傾向を見る為に、沈着による大気中半減期t_{1/2}を下式より推算した(気温: 25 (表2), 5 (表3)、TSP=50 μg/m³、混合層高さ: h=1000 m、降雨量: rain=100 mm/month)。

$$t_{1/2} = \ln 2 / (k_{dry} + k_{wet}) \quad (6)$$

$$k_{dry} = (V_g \times (1 - \phi) + V_p \times \phi) / h \quad (7)$$

$$k_{wet} = (W_g \times (1 - \phi) + W_p \times \phi) \times \text{rain} / h \quad (8)$$

k_{dry}: 乾性沈着による消失[1/day]、k_{wet}: 湿性沈着による消失[1/day]

気温によって大気中の形態が大きく変化する低塩素化物は、高塩素化物より季節によって沈着量が大きく変化することが予測された。

【謝辞】本研究は科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業(CREST)の支援のもとに推進されました。

【参考文献】

- 1) Mackay et al.: *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, Vol. 1*, Lewis Publishers, 1992.
- 2) Radke, et al.: *Journal of Applied Meteorology* 19, 715-722, 1980.
- 3) Sehmel, G. A.: *Atmospheric Environment* 14, 983-1011, 1980.
- 4) Schröder et al.: *Atmospheric Environment* 31, 2983-2989, 1997.

【キーワード】大気、大気沈着、粒子 ガス分配、ダイオキシン

表2 沈着による大気中半減期(25)

	φ	k _{dry}	k _{wet}	k _{wet} /(k _{dry} +k _{wet})	t _{1/2}
	[%]	[1/day]	[1/day]	[%]	[day]
TCDF	8	0.046	0.017	27	11
PeCDF	25	0.048	0.028	37	9
HxCDF	62	0.041	0.032	44	9
HpCDF	95	0.027	0.041	60	10
OCDF	100	0.023	0.046	67	10
TCDD	7	0.047	0.016	25	11
PeCDD	24	0.048	0.045	48	7
HxCDD	71	0.043	0.041	49	8
HpCDD	96	0.028	0.057	67	8
OCDD	100	0.034	0.072	68	7

表3 沈着による大気中半減期(5)

	φ	k _{dry}	k _{wet}	k _{wet} /(k _{dry} +k _{wet})	t _{1/2}
	[%]	[1/day]	[1/day]	[%]	[day]
TCDF	78	0.074	0.127	63	3
PeCDF	98	0.060	0.062	51	6
HxCDF	100	0.040	0.045	53	8
HpCDF	100	0.026	0.043	62	10
OCDF	100	0.023	0.046	67	10
TCDD	77	0.085	0.157	65	3
PeCDD	99	0.065	0.082	56	5
HxCDD	100	0.043	0.050	54	7
HpCDD	100	0.028	0.057	67	8
OCDD	100	0.034	0.072	68	7